# Versuche zur Spaltung innerkomplexer Säuren in optische Isomere

## Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin
von

**Gerhard Ebert**
aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 7. 1933.

Tag der Promotion: 14. 10. 1933.

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen, KG., Ohlau i. Schl.

11

Referenten:

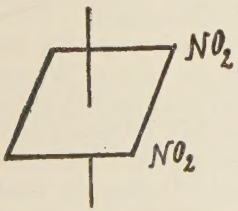
Prof. Dr. A. Rosenheim.

Prof. Dr. W. Schlenk.

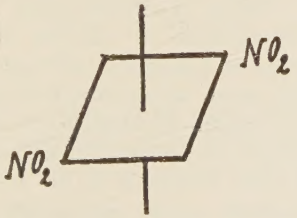
# Einleitung.

Die Wernersche Koordinationslehre beruht bekanntlich auf stereochemischen Anschauungen. Wie man sich beim vierwertigen Kohlenstoff die Liganden in Richtungen der Ekken eines Tetraeders liegend zu denken hat, nimmt Werner in Fortentwicklung dieser räumlichen Vorstellung an, daß in Komplexverbindungen mit sechs um ein zentrales Metallatom gelagerten Liganden dieselben in Richtungen der Diagonalen eines regulären Oktaeders angeordnet sind. In Komplexverbindungen mit vier Liganden sind dieselben entweder wie beim vierwertigen Kohlenstoff in Richtungen der Ecken eines Tetraeders um das Zentralatom gelagert oder in Richtungen der Diagonalen eines Rechtecks, wie zum Beispiel bei den zweiwertigen Platinsalzen.

Die ersten experimentellen Stützen fand die Wernersche Koordinationstheorie in der Erklärung der sterischen cis- und trans-Isomerien von komplexen Ionen mit sechs koordinierten Gruppen, wie zum Beispiel bei den Dinitro-tetramin-kobaltisalzen[1]). Je nach der Stellung der beiden $NO_2$-Gruppen (1,2 oder 1,6) mußten zwei Formen




cis-Form




trans-Form

existieren, welche auch als Flavo- und Croceo-Verbindungen bezeichnet werden. Der zweite experimentelle Erfolg Werners beruhte auf dem Nachweis, daß koordinativ gesättigte Ver-

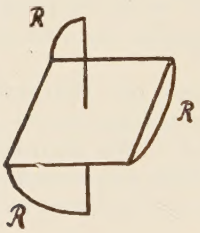
[1]) Z. anorg. Chem. 5, 162 (1894).

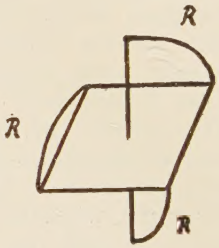
bindungen, wie zum Beispiel das Trinitro-triamin-kobaltisalz[2]) von der Formel

$$\left[ Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix} \right]$$

Nichtelektrolyte sind. Hier müssen demnach die $NH_3$-Moleküle direkt an das Metallatom gebunden sein; es sind also reine Anlagerungsverbindungen.

Aus seinen Anschauungen heraus folgerte dann später Werner, daß diejenigen komplexen Verbindungen, die um das zentrale Metallatom drei zweizählige Liganden gelagert enthielten, in optische Isomere spaltbar sein müßten, weil diese Verbindungen mit Hilfe der Annahme der Nebenvalenzen Bildung optischer Antipoden ergeben, wie aus nachstehenden Raumformeln ersichtlich ist.



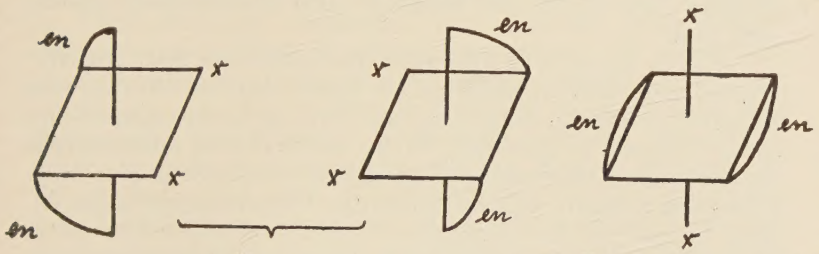




Beide Verbindungen verhalten sich zueinander wie ein Gegenstand zu seinem nicht deckbaren Spiegelbild. Diese letzte und wichtigste Folgerung aus der Koordinationslehre ließ sich auch experimentell bestätigen, denn es gelang Werner und seinen Mitarbeitern, zahlreiche Triäthylendiamin-Verbindungen des Kobalts und anderer Metalle mit Hilfe optisch-aktiver Anionen in die beiden optische Isomeren zu spalten. Es seien außer den Kobaltsalzen [Co $en_3$] $x_3$[3]) nur die Salze [Cr $en_3$] $x_3$[4]) und [Rh $en_3$] $x_3$[5]) erwähnt, also Verbindungen vom Typus [Me $en_3$] $x_n$. Ebenfalls konnten auch Verbindun-

---

[2]) Z. phys. Chem. 12, 48 (1893); 14, 510 (1894).
[3]) A. Werner, B. 45, 121 (1912); en = Aethylendiamin.
[4]) A. Werner, B. 45, 865 (1912).
[5]) A. Werner, B. 45, 1228 (1912).

gen wie [Co $tr_3$] $x_3$[6]) und [Fe $Dip_3$] $x_2$[7]) in die beiden Antipoden zerlegt werden. Diese Möglichkeit beschränkte sich nun nicht allein auf Verbindungen, die drei zweizählige Liganden enthielten, sondern, wie aus dem Modell leicht ersichtlich ist, mußen auch solche, die zwei zweizählige und zwei einzählige Liganden enthielten,

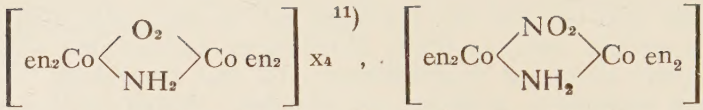



cis-Form trans-Form

spaltbar sein. Sind beim Aufbau des komplexen Radikals zwei doppelzählige Liganden beteiligt, zum Beispiel zwei Aethylendiamin-Moleküle, so darf die trans-Form nicht spaltbar sein, da sie eine Symmetrieebene besitzt, während die cis-Form infolge ihres asymmetrischen Baues aktivierbar sein muß. Diese Folgerung ließ sich in der Tat experimentell bestätigen, denn es gelang Werner, eine außerordentlich große Anzahl derartiger Verbindungen in die optischen Antipoden zu zerlegen. Es sind dies außer den Chromsalzen hauptsächlich die Kobaltverbindungen, sie entsprechen dem Typus ($A_2Me\ en_2$) $x_n$[8]) und $\left[\begin{matrix}A\\B\end{matrix} Me\ en_2\right] x_n$[9]). A und B sind die verschiedensten Molekülgruppen, wie $H_2O$, $NH_3$, $NH_2OH$, $NO_2$, SCN, die Halogene usw. Ebenfalls wurde das Aethylendiamin ganz oder teilweise durch Propylendiamin ersetzt, wie z. B. $[(NO_2)_2Co\ pn_2]\ x$ und $\left[(NO_2)_2Co\begin{matrix}en\\pn\end{matrix}\right] x$[10]). Weiterhin gelang es dann Werner, denselben Erfolg auch auf einige mehrkernige Kobaltamine derselben Struktur zu übertragen, wie

---

[6]) tr = Trimethylendiamin.
[7]) A. Werner, B. 45, 433 (1912); Dip. = α, α'-Dipyridyl.
[8]) A. Werner, B. 44, 2445, 3279 (1911).
[9]) A. Werner, B. 44, 1887, 3272, 3294 (1911).
[10]) A. Werner, Helv. Chim. Acta 1, 5 (1918).



usw., bei welchem letzteren die Spaltung außer einem d- und l-drehenden Salz ein inaktives, der Mesoweinsäure entsprechendes Salz ergab, das Molekül also symmetrisch gebaut sein muß.

Waren zuerst nur komplexe Kationen den Spaltungsversuchen unterworfen worden, so ergab sich für Werner die selbstverständliche Folgerung, daß analog konstituierte komplexe Anionen in derselben Weise spaltbar sein müßten, falls dieselben als Komplexe sehr beständig waren, d. h. eine hohe Komplexkonstante zeigten. Derartige Verbindungen lagen damals bereits in den komplexen Trioxalato-Salzen besonders dreiwertiger Metalle, wie Chrom, Eisen und Aluminium, vor. Tatsächlich gelang es dann Werner auch, die trioxalatochromisauren Salze $Me_3[Cr(C_2O_4)_3]$[13]) in die optische Isomeren zu spalten. Das Drehungsvermögen derselben ist außerordentlich groß, verschwindet aber in wässeriger Lösung nach kurzer Zeit vollständig. Ebenfalls wurden von Thomas[14]) die analogen Eisenoxalate von der Formel $Me_2[Fe(C_2O_4)_3]$, von Werner[15]) die Oxalate des Rhodiums und von Delépine[16]) die des Iridiums aktiviert. In neuerer Zeit wurde auch die Spaltung der entsprechenden Aluminiumtrioxalatosalze von Wahl[17]) durchgeführt.

Die Untersuchungen von Weinland und seiner Schule und zahlreichen anderen haben nun in den letzten Jahren eine große Anzahl von Verbindungen kennen gelernt, die den komplexen Trioxalaten in der Konstitution außerordentlich ähnlich sein müssen und sich zum großen Teil durch noch größere Beständigkeit auszeichnen als die Oxalate selbst. Es war schon längere Zeit bekannt, daß o-Oxycarbonsäuren, unter diesen besonders die Salicylsäure, mit Metallen komplexe Säuren

---

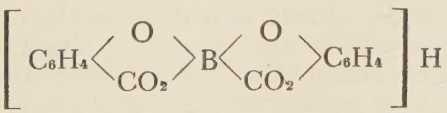
[11]) A. Werner, B. 47, 1961 (1914).
[12]) A. Werner, B. 46, 3674 (1913).
[13]) A. Werner, B. 45, 3061 (1912).
[14]) W. Thomas, Ztrbl. 1921, III, 1228.
[15]) A. Werner, B. 47, 1954 (1914).
[16]) Delépine, Ztrbl. 1918, I, 513.
[17]) W. Wahl, B. 60, 399 (1927).

bilden, die man heute zu den sogenannten innerkomplexen Salzen zählt, d. h. zu solchen Verbindungen, in denen derselbe Ligand durch eine Haupt- und eine Nebenvalenz mit demselben Metallatom verbunden ist und dadurch mit ihm mindestens einen oder mehrere Ringe bildet. In noch stärkerem Maße wie die o-Oxysäuren sind nun nach dem Befunde von Weinland Polyphenole, die mindestens zwei OH-Gruppen in Ortho-Stellung enthalten, zur Bildung von derartigen sehr beständigen Verbindungen geneigt. So wurde vor allem vom Brenzcatechin eine sehr große Anzahl solcher Verbindungen mit allen möglichen Metallen in der letzten Zeit dargestellt, sowohl vom dreiwertigen Chrom, Aluminium, Eisen, wie auch vom vierwertigen Titan, Zirkon, Thorium, Silicium. Besonders seien die sehr stabilen Verbindungsreihen vom fünfwertigen Arsen und Antimon erwähnt. Auch hier finden sich ähnlich wie bei den Oxalaten neben manchen anderen zwei wichtige Verbindungstypen, nämlich die Tribrenzcatechinatosalze der Form

$$[Me^{x}\,(C_6H_4O_2)_3]^{6-x} \text{ und } [Me^{x}\,(C_6H_4O_2)_2]^{4-x}.$$

Daß in den Salzen des letzteren Typus wahrscheinlich noch Wasser komplex gebunden ist und dieselben entsprechend den Diaquo-dioxalato-Metallkomplexen, z. B. den Chromverbindungen $\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]^{I}$, auch als Dibrenzcatechinato - diaquo - Salze aufgefaßt werden können, möge hier zunächst unerörtert bleiben.

Nach dieser Analogie der Brenzcatechinato- mit den Oxalatosalzen war anzunehmen, daß auch bei jenen Spaltung in optische Isomere möglich sein müßte. Diese Wahrscheinlichkeit findet darin seine Stütze, daß es vor einigen Jahren Boeseken[18]) gelungen ist, die Spaltbarkeit des innerkomplexen Disalicylatoborat-Anions nachzuweisen.



In dieser Verbindung ist anzunehmen, daß die vier Valenzen des Bors den Ecken eines Tetraeders zugerichtet sind wie

[18]) Boeseken und Meulenhoff, Z. anorg. Chem. 142, 373 (1925).

beim vierwertigen Kohlenstoff. Sie ist also den Spiranen vergleichbar, d. h. Verbindungen, die im Molekül zwei Ringe mit einem gemeinsamen Kohlenstoffatom enthalten, in denen dann die beiden Ebenen der Ringe senkrecht zueinander stehen. Derartige optisch-aktive Spirane wurden zuerst von Mills und Nodder[19]) dargestellt, die das Ketodilacton der Benzophenon-2.4-2'4'-tetracarbonsäure in die Isomeren zerlegten. Weiterhin gelang dann Leuchs und seinen Schülern[20]) die Aktivierung von Spiranen. Dementsprechend war nun bei der oben erwähnten Bordisalicylsäure ebenfalls eine Asymmetrie des Moleküls zu erwarten, die dann zur Spaltung in die optischen Antipoden und damit zum Beweis ihrer Konstitution führte.

Die Frage der Spaltbarkeit und damit der Sicherstellung der Struktur der Brenzcatechinatosalze wurde zuerst bei der näheren Untersuchung der sehr beständigen Tribrenzcatechinarsensäure aufgeworfen. Weinland[21]) gab der leicht darzustellenden und sehr gut kristallisierenden Säure die Konstitutionsformel

$$\left[\begin{array}{l} \cdot\ C_6H_4O_2 \\ O \cdot As \cdot\ C_6H_4O_2 \\ \cdot\ C_6H_4O_2 \end{array}\right] H_3 + 4\,H_2O,$$

aus der aber nicht zu ersehen ist, warum die Säure nur einbasisch auftritt, wie es in allen ihren Verbindungen mit Ausnahme der Quecksilbersalze der Fall ist. Wie aus der Formel hervorgeht, nimmt Weinland also an, daß ein Brenzcatechinmolekül immer nur eine Koordinationsstelle am metallischen Zentralatom besetzt, und die vierte Stelle der zweiwertige Sauerstoff einnimmt, demnach dem fünfwertigen Arsen die Koordinationszahl 4 zukommt. H. Reihlen[22]) dagegen, welcher bei seinen Untersuchungen über die Nebenvalenzen sich auch mit dieser Säure beschäftigt, kommt zu der Aufsassung, daß das zentrale Arsenatom 6 Koordinationsstellen besitzt, von denen vier Stellen durch zwei doppelzählige Brenzcatechinreste, die fünfte Stelle von einem einzähligen Brenzcatechinradikal und die sechste durch eine Nebenvalenz von einem

---

[19]) Journ. Chem. Soc. 117, 1407 (1920).
[20]) B. 55, 2131 (1922).
[21]) Weinland und Heinzler, B. 52, 1316 (1919); 53, 1358 (1920).
[22]) Z. anorg. Chem. 144, 218 (1925).

komplex gebundenen Wassermolekül eingenommen werden, danach also die Formel folgende Struktur hätte:

$$\left[\begin{array}{ccc} C_6H_4O_2: & & \cdot C_6H_4O_2 \\ & As & \\ C_6H_4O_2: & \cdot & H_2O \end{array}\right] H + 4\,H_2O.$$

Nun zog aber Rosenheim die Folgerung, daß entsprechend den Metalltrioxalaten in der Tribrenzcatechinarsensäure im Molekül drei doppeltgebundene Brenzcatechinreste enthalten sein könnten, demnach der Säure die Formel zukäme:

$$\left[\begin{array}{cc} & : C_6H_4O_2 \\ As & : C_6H_4O_2 \\ & : C_6H_4O_2 \end{array}\right] H + 5\,H_2O.$$

Das bei Reihlen angenommene komplex gebundene Wassermolekül fungierte dann hier als Kristallwasser. War nun das der Fall, so mußten diese Verbindungen in die optisch-aktiven Komponenten spaltbar sein wie die Trioxalato-Verbindungen, und diese Voraussetzung wurde von Rosenheim und Plato[23]) bestätigt, sie führten die Aktivierung durch. Dieser Erfolg entscheidet unzweifelhaft gegen die Annahme von Weinland, spricht aber noch nicht für oder gegen Reihlens Auffassung, da auch bei Reihlen eine Spiegelbildisomerie natürlich möglich ist. Bei den Spaltungsversuchen, die nach den in der organischen Chemie bekannten Methoden mittels der Alkaloide ausgeführt wurden, zeigten sich allerdings einige Anomalien. Es gelang mit Hilfe der optisch-aktiven Basen sowohl die l- wie d-drehende Tribrenzcatechinarsensäure zu erhalten, aber bei allen versuchen, beide Isomere darzustellen, wurde trotz mehrfachen Umkristallisierens der einzelnen Fraktionen der basischen Salze nur die eine aktive Komponente gefunden, und zwar bis annähernd 100% des Salzes. Es lag also bei der hier angewandten Methode der Trennung die schon z. B. von Werner bei den Trioxalatochromiaten[24]) und anderen Salzen oft beachtete Erscheinung vor, daß nur eine der beiden Antipoden erhalten wird. Die Autoren erklärten sie dadurch, daß die eine leichter lösliche Kombination sich in der Lauge racemisiert und dann in

[23]) B. 58, 2000 (1925).
[24]) B. 45, 3061 (1912).

die andere umlagert, sodaß schließlich nur die eine der beiden Isomere erhalten wird. Diese Fragen zunächst und die Beständigkeit der Antipoden sollten in der folgenden Arbeit eingehend geprüft werden.

Weinland gelang es dann weiterhin, die der Tribrenzcatechinarsensäure entsprechende Tribrenzcatechinantimonsäure[25]) darzustellen, die ebenfalls gut kristallisierte, aber wesentlich weniger beständig war als jene. Auch sie bildet ganz analoge Salze, die Entdecker gaben ihr daher die gleiche Struktur wie der Tribrenzcatechinarsensäure

$$[O \cdot Sb\ (C_6H_4O_2)_3]\ H_3 + 6\ H_2O,$$

wonach das fünfwertige Antimon auch die Koordinationszahl 4 hätte, obwohl dem fünfwertigen Antimon in allen bisher bekannten Verbindungen die Koordinationszahl 6 zukommt. Auch Reihlen zweifelt nicht daran, daß beide Verbindungsreihen identisch sind, d. h. nach seiner Auffassung im komplexen Molekül ein Molekül Wasser anzunehmen ist, das Antimon also die Koordinationszahl 6 hat. Bei einer neuen Untersuchung der Säure mit Bulgrin[26]) übertrug nun Rosenheim wieder seine Anschauung von der Arsensäure auf die Antimonsäure, gab ihr dementsprechend die Formel

$$[Sb\ (C_6H_4O_2)_3]\ H + 7\ H_2O,$$

in deren Komplex auch drei zweizählige Brenzcatechinreste anzunehmen sind. Diese Annahme gewann noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß es gelang, eine gut charakterisierte Dibrenzcatechinato-Phenylstibinsäure darzustellen,

$$\left[\begin{array}{ccc} O & \cdot & : C_6H_4O_2 \\ & Sb & \\ C_6H_5 & \cdot & : C_6H_4O_2 \end{array}\right] H_2 + 4\,H_2O$$

in welcher das doppeltgebundene Sauerstoffatom eine Koordinationstelle besetzt, also auch hier das fünfwertige Antimon die Koordinationszahl 6 hat. Dafür, daß das Brenzcatechin auch hier nur zweizählig und nicht einzählig auftritt und damit Reihlens Annahme weniger sicher erscheint, spricht der Umstand, daß selbst durch einen großen Ueberschuß von

[25]) Weinland und Scholder, Z. anorg. Chem. 127, 343 (1923).
[26]) Dissertation Berlin 1926.

Brenzcatechin kein weiteres Brenzcatechinmolekül für das Sauerstoffatom komplex gebunden wurde.

War nun Rosenheims Anschauung richtig, so war anzunehmen, daß auch die Antimonsäure in optische Isomere spaltbar sei. Merkwürdigerweise war dies aber trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen; alle Methoden, die bei den Tribrenzcatechin-Arsenaten Erfolg hatten, versagten hier vollständig. Auch diese Frage sollte nun im Folgenden durch weitere Versuche nachgeprüft werden, denn es war anzunehmen, daß, wenn dies nicht gelänge, der Antimonsäure eine andere Struktur zuzuschreiben sei als der Arsensäure. Um diese Möglichkeit weiter zu verfolgen, wurde dann versucht, festzustellen, wie die beständigen Brenzcatechinverbindungen einander sehr nahestehender Elemente sich in dieser Beziehung verhielten. So wurde die Spaltbarkeit und Konstitution der Tribrenzcatechin-Titanate und der neuerdings dargestellten, in der Literatur noch nicht beschriebenen Tribrenzcatechin-Silicate eingehender studiert. Schließlich wurden noch einige Versuche unternommen, um zu sehen, ob die recht beständige Tribrenzcatechin-Arsensäure zur Spaltung racemischer Gemische in ihre beiden Komponenten geeignet sei. Es ist deswegen von Interesse, weil diese Säure im Gegensatz zur Bromcamphersulfosäure und ähnlichen sehr leicht zugänglich ist.

## Experimenteller Teil.

### I. Ueber die optisch-aktive Tribrenzcatechin-Arsensäure.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, haben zuerst Weinland und Heinzler durch Einwirkung von Brenzcatechin auf Arsensäurelösung die Tribrenzcatechinarsensäure erhalten, der sie die Formel

$$\left[\begin{array}{l} \\ O \cdot As \\ \\ \end{array}\begin{array}{l} \cdot\ C_6H_4O_2 \\ \cdot\ C_6H_4O_2 \\ \cdot\ C_6H_4O_2 \end{array}\right] H_3 + 4\,H_2O$$

zuschrieben. Die abweichende Auffassung der Konstitution dieser Verbindung, die zuerst H. Reihlen vertrat und später von A. Rosenheim und W. Plato weiter verfolgt wurde, ist auch schon in der Einleitung des Näheren erwähnt worden. Letzteren gelang es dann auch, die Spaltung der Tribrenzcatechin-Arsensäure in die optisch aktiven Komponenten herbeizuführen. Bei diesen Spaltungsversuchen, die mit Hilfe von Alkaloiden ausgeführt wurden, erhielten sie aber immer nur ein Isomeres in der Ausbeute von annähernd 100%, dessen Aktivität der des angewandten Alkaloides wie üblich entgegengesetzt war. Diese Tatsache, daß nur das eine der beiden möglichen Isomere der Säure erhalten wurde, suchten Rosenheim und Plato durch die Annahme zu erklären, daß der in der Lauge jeweils verbleibende Rest sich wieder racemisiert und in das schwerer lösliche Salz umlagert, das dann abgeschieden wird. Sehr wahrscheinlich erschien aber diese Erklärung den Autoren selbst nicht, und deswegen sollte im Folgenden zunächst eine Nachprüfung dieser Ergebnisse vorgenommen werden.

Zur Ausführung der Versuche wurde nach den Angaben von Weinland und Heinzler die reine Tribrenzcatechin-Arsensäure dargestellt. In wenig heißem Wasser wurden 35,5 g (¼ Mol) Arsensäure gelöst und dieser Lösung eine

heiße wässerige konzentrierte Lösung von 82,5 g (¾ Mol) Brenzcatechin zugesetzt, auf dem Wasserbade in der Porzellanschale ein wenig eingedampft bis zur schwach sirupösen Konsistenz und über Nacht stehen gelassen. Die Säure kristallisierte in großen flachen blaß grün gefärbten Tafeln aus. Die Ausbeute betrug 135 g. Eine Analyse erübrigte sich, da die Säure in ihren Eigenschaften mit den Angaben eindeutig übereinstimmte.

Um nun die racemische Säure in die optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen und die Drehung zu verfolgen, wurde das Cinchoninsalz dargestellt und zur Beobachtung der optischen Aktivität durch wiederholtes Umkristallisieren in einzelne Fraktionen zerlegt.

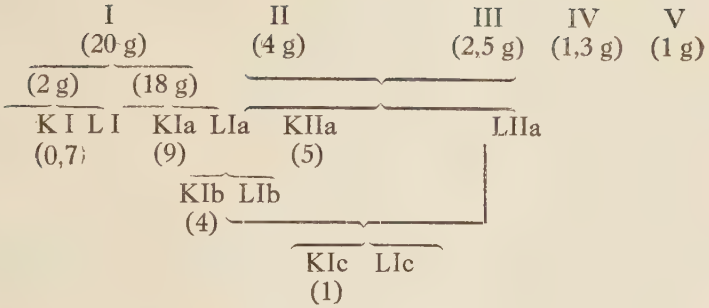
### *1. Optische Aktivität des Cinchoninsalzes der Tribrenzcatechin-Arsensäure.*

$$C_{19}H_{22}ON_2 \cdot H\,[As\,(C_6H_4O_2)_3] + H_2O.$$

#### a) l-Cinchoninsalz.

Zur Darstellung des Salzes wurden in ½ Liter absolutem Alkohol 24,5 g (0,05 Mol) Tribrenzcatechin-Arsensäure gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und allmählich 14,7 g (0,05 Mol) Cinchonin zugesetzt. Nach einiger Zeit ging das Cinchonin vollkommen in Lösung. Das beim Erkalten in kleinen weißen Kristallen ausgeschiedene Salz (Fraktion I) wurde abgesaugt, vom Filtrat die Hälfte des Alkohols abdestilliert und Fraktion II gewonnen, aus der Lauge wurde nochmals nach Abdestillieren von 125 ccm Alkohol eine Fraktion III gewonnen. Aus der jetzt schon gelb bis rot gefärbten Restlauge ließ sich durch Abdampfen des Alkohols eine IV. Fraktion gewinnen, die aus violett gefärbten Kristallen bestand, während eine V. Fraktion dunkelblaue, zugespitzte Nadeln brachte. Die nunmehr verbleibende Endlauge war bei weiterem Einengen bis zur Sirupkonsistenz nicht mehr zur Kristallisation zu bringen.

Um nun die Aktivität weiter zu verfolgen, wurden die drei ersten Rohfraktionen in ähnlicher Art, wie sie zur Erreichung zur Trennung seltener Erden üblich ist, mehrmals in einzelne Fraktionen nach untenstehendem Schema zerlegt.




Durch dieses fraktionierte Umkristallisieren sollte festgestellt werden, ob es nicht doch möglich wäre, die andere Komponente abzuspalten. Es wurde nun das Drehungsvermögen sämtlicher Fraktionen in einem Landoltschen Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde gemessen. Das gelöste zu messende Salz befand sich in einem Glasrohr von genau 1 dm Länge. Das Lösungsmittel war, wie auch bei fast allen späteren Messungen, Aceton, in dem die Alkaloidsalze außerordentlich leicht löslich sind. Wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich, zeigte es sich, daß übereinstimmend mit den Ergebnissen von Rosenheim und Plato alle Fraktionen, d. h. 80,9% der theoretischen Gesamtausbeute, l-drehend sind und auch das fast gleiche Drehungsvermögen besitzen.

| Fraktion | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|---|
| I | 1,0 | —2,25 | —225 |
| II | 1,0 | —2,10 | —210 |
| III | 1,0 | —2,33 | —233 |
| IV | 0,399 | —1,00 | —256 |
| KI | 1,0 | —2,40 | —240 |
| KIa | 1,0 | —2,32 | —232 |
| KIIa | 1,0 | —2,38 | —238 |
| KIb | 1,0 | —2,45 | —245 |
| KIc | 0,892 | —2,09 | —234 |

Fraktion V konnte nicht gemessen werden, da selbst eine schwach konzentrierte Lösung zu dunkel gefärbt war und daher keine einwandfreie Messung erlaubte. Die spezifische Drehung errechnete sich aus $\alpha \cdot 100 / l \cdot c$, worin l die Länge des Meßrohres in dm und c die Konzentration (g Substanz

in 100 ccm Lösungsmittel) ist. Berechnet man den Mittelwert von $[\alpha]_D$ in den obigen Messungen zu

$$[\alpha]_D = -234{,}8,$$

so beträgt demnach das molekulare Drehungsvermögen des Salzes

$$[M]_D = \frac{[\alpha]_D \cdot M}{100} = -1669.$$

Unter Berücksichtigung des molekularen Drehungsvermögens des Cinchonins $[M]_D = +807$ ergibt sich für das Tribrenzcatechin-Arsensäureanion eine molekulare Drehung von

$$[M]_D = -1669 - 807 = -2476,$$

ein Wert, der mit dem von Rosenheim und Plato gefundenen $[M]_D = -2466$ recht gut übereinstimmt.

Damit ist also erwiesen, daß sämtliche aus der Lauge durch Auskristallisieren erhaltenen Salze l-drehend sind und auf diese Weise nur die eine Antipode zu erhalten ist. Nun zeigte sich aber merkwürdigerweise bei allen diesen Umkristallisationen, daß sämtliche Laugen, auch die der allerersten Fraktionen, wie L I, L I a, L I b usw., im Polarisationsapparat sehr stark nach rechts drehten. Dadurch ist die oben erwähnte Annahme von Rosenheim und Plato bestätigt. Es sind zwar beide Antipoden in Lösung vorhanden, von denen die schwerer lösliche l-drehende zuerst auskristallisiert. Das leichter lösliche, d-drehende Salz ist aber nicht zum Kristallisieren zu bringen, da es sich bei diesem Versuch in der Lösung racemisiert, in das l-drehende Salz umlagert und als solches auskristallisiert. In Lösung befinden sich demnach beide Komponenten im Gleichgewicht, welches sich beim Konzentrieren des Lösungsmittels in Richtung der Bildung des l-drehenden, schwerer löslichen Salzes verschiebt.

### b) d-Cinchoninsalz.

Da das wiederholte, fraktionierte Umkristallisieren nicht zum Erfolge führte, die d-drehende Komponente aus der Lauge herauszubekommen, wurde folgendermaßen verfahren. Die schwach gelb bis rot gefärbte Lauge wurde ein wenig eingeengt und ein großer Ueberschuß von Wasser zugesetzt. Das in Wasser unlösliche d-drehende Salz fiel in großen Mengen aus. Es wurde sofort abgesaugt und getrocknet. Das

schwach rosa gefärbte Salz ist unter dem Mikroskop kristallinisch. Beim Aufbewahren unter Wasser tritt bald Racemisation ein.

Auf diese Weise konnte das d-drehende Cinchoninsalz in beliebiger Menge gewonnen werden. Durch wiederholtes Lösen des l-drehenden Salzes in Alkohol, teilweises Auskristallisierenlassen und Fällung der nun in der Lauge befindlichen d-drehenden Komponente mit Wasser hat man es demnach in der Hand, successive alles l-Salz in d-Salz zu verwandeln, d. h. praktisch mit einer Ausbeute von etwa 80% und mehr, wie bei der Darstellung des l-drehenden Cinchoninsalzes.

Es wurde nun das Drehungsvermögen des d-Cinchoninsalzes bestimmt. Die Lauge einer ersten Kristallisation des l-Salzes wurde in zwei Teile geteilt, von denen ein Teil mit Wasser gefällt wurde (Fällung I). Der andere Teil wurde eingeengt, das auskristallisierte Salz abgesaugt und die Lauge mit Wasser gefällt (II). Bei einer nochmaligen Darstellung des Salzes wurde wieder die Lauge der ersten Kristallisation gefällt (III). Das Drehungsvermögen wurde auch hier in acetonischer Lösung gemessen.

| Fällung | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **I** | 1,00 | + 3,08 | + 308 | + 2193 | + 1386 |
| II | 1,04 | + 4,67 | + 449 | + 3191 | + 2384 |
| III | 1,00 | + 3,52 | + 352 | + 2506 | + 1699 |

Länge des Meßrohres: 1 dm; Cinchonin: $[M]_D = + 807$.

Der Wert der Fällung II stimmt mit dem des l-drehenden Cinchoninsalzes sehr gut überein. Die niedrigeren Werte von I und III rühren daher, daß sich in der Lauge noch etwas l-Salz befand. Aus der Farbe der Lauge, die bei den ersten Kristallisationen schwach gelb war und nach längerem Erhitzen, besonders bei den letzten Fraktionen, bis ins Rote ging, war schon auf die Konzentration des d-Salzes zu schließen.

*2. Optische Aktivität des Chininsalzes der Tribrenzcatechin-Arsensäure.*

$$C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H\,[\,As\,(C_6H_4O_2)_3\,] + H_2O.$$

Wurde bisher die optische Aktivität des Salzes der Tribrenzcatechin-Arsensäure mit dem d-drehenden Cinchonin eingehend untersucht, so lag es nahe, das Salz der Säure mit einem l-drehenden Alkaloid darzustellen und das Drehungsvermögen zu verfolgen. Die Darstellung des Salzes und die Messung waren ganz analog der des Cinchoninsalzes. In ½ Liter absolutem Alkohol wurden 16 g ($^3/_{100}$ Mol) racemische Tribrenzcatechin-Arsensäure gelöst, 9,72 g ($^3/_{100}$ Mol) Chinin allmählich zugesetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler einige Zeit erhitzt, wobei das Chinin vollkommen in Lösung ging. Das beim Erkalten auskristallisierte weiße Salz wurde auf der Nutsche abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute dieser ersten Kristallisation betrug 15 g. Nach Abdestillieren der Hälfte des Alkohols wurde eine II. Kristallisation erhalten (5 g), eine III. Fraktion ergab 1,2 g, zusammen also 21.2 g Ausbeute, d. h. 90% der theoretischen.

Das Drehungsvermögen der einzelnen Kristallisationen wurde nun untersucht. Es ergab sich, daß alle drei Fraktionen das gleiche Drehungsvermögen besitzen, also auch hier eine Trennung der beiden Antipoden durch fraktioniertes Kristallisieren nicht zu erreichen war. Die Salze waren alle d-drehend, während die Laugen ganz analog dem Verhalten des Cinchoninsalzes sämtlich das entgegengesetzte Drehungsvermögen besaßen, d. h. hier links drehten. Die Messung wurde in acetonischer Lösung vorgenommen.

| Fraktion | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 0,3960 | + 0,98 | + 247 | Mittelwerte | |
| II | 0,1970 | + 0,49 | + 249 | + 1828 | + 2336 |
| III | 0,2180 | + 0,53 | + 243 | | |

Länge des Meßrohres: 1 dm; Chinin: $[M]_D = -508$.

Ein weiteres Eindampfen der Lauge, die auch bei starker Konzentrierung immer schwach gelb gefärbt war, auf dem Wasserbade bis zur Trockene ergab einen Rückstand, der in acetonischer Lösung immer noch stark rechts drehend war.

### *3. Optische Aktivität des Bariumsalzes der Tribrenzcatechin-Arsensäure.*

$$Ba\,[\,As\,(C_6H_4O_2)_3\,]_2 + 10\,H_2O.$$

#### a) l-Bariumsalz.

Von anorganischen Salzen der optisch-aktiven Tribrenzcatechin-Arsensäure wurde die Bariumverbindung dargestellt. und zwar zunächst nach den Angaben von Rosenheim und Plato das l-drehende Salz. In einer Porzellanschale wurden 7,12 g (0,01 Mol) des l-drehenden Cinchoninsalzes mit einigen ccm Methylalkohol übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt, 2 g pulverisiertes Bariumhydroxyd zugesetzt, der Methylalkohol durch weiteres Erhitzen unter dauerndem Rühren fast vollständig abgedampft und ca. 25 ccm Wasser hinzugegeben. Nach schwachem Aufkochen wurde das abgeschiedene Cinchonin heiß abgesaugt und mit sehr wenig heißem Wasser ausgewaschen. Das überschüssige Bariumhydroxyd wurde aber nicht nach Platos Angabe durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt, da die geringste H-Ionen-Konzentration schon ausreichte, das aktive Bariumsalz sofort zu racemisieren. Es wurde deshalb bei allen Operationen darauf geachtet, daß die Lösung dauernd alkalisch blieb, indem von Zeit zu Zeit geringe Mengen Bariumhydroxyd zugesetzt wurden. Um ein dauerndes Ausscheiden von Bariumcarbonat durch die Kohlensäure der Luft zu vermeiden, wurde das Filtrat im Stickstoffstrom eingeengt, das abgeschiedene, meist etwas braun gefärbte Bariumsalz abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. In kaltem Wasser und Alkohol ist das Salz ziemlich schwer löslich, viel leichter in heißem Wasser und Aceton. Die Ausbeute betrug 1,8 g (theoretisch 6,1 g). Die Messung des Drehungsvermögens ergab die in untenstehender Tabelle unter 1. und 2. angegebenen Werte.

Um die geringe Ausbeute zu erhöhen und das Salz vom überschüssigen Bariumhydroxyd zu befreien, wurde auch folgendermaßen verfahren. Im Rundkolben wurden 150 ccm Methylalkohol mit 7,12 g l-Cinchoninsalz am Rückflußkühler erhitzt, ca. 3 g Bariumhydroxyd zugesetzt und einige Zeit gekocht. Das entstehende Bariumsalz ist in heißem Methylalkohol sehr leicht löslich. Das überschüssige Bariumhydroxyd wurde abfiltriert, vom Filtrat der Methylalkohol abdestilliert,

wenig heißes Wasser zugesetzt und das gefällte Cinchonin abgesaugt. Aus dem eingeengten Filtrat kam das Bariumsalz in kleinen Kristallen heraus. Die Drehung einer Probe dieses Salzes findet sich in untenstehender Tabelle unter 3. Die Mutterlauge mit dem auskristallisierten Salz wurde nun auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und mit heißem Aceton ausgezogen, um das gelb bis braun gefärbte Salz vom beigemengten Bariumhydroxyd und Bariumcarbonat zu befreien. Nach geringem Eindampfen und Erkalten der acetonischen Lösung kam das tribrenzcatechin-arsensaure Barium in schönen großen, klaren Kristallen heraus, die an der Luft verwittern. Auf diese Weise erhielt man ein rein weißes, pulverförmiges Salz. Die Gesamtausbeute betrug jetzt 3,1 g (theoretisch 6,1 g). Das Drehungsvermögen dieses Salzes ist in nachstehender Tabelle unter 4. angegeben. Alle bisher erhaltenen l-drehenden Bariumsalze 1. bis 4. wurden vereinigt und nochmals aus Aceton umkristallisiert. Der Drehungswert dieser Kristallisation ist unter 5. angegeben, während 6. das Drehungsvermögen desselben Salzes nach einer mehrwöchentlichen Aufbewahrung in acetonischer Lösung angibt. Eine Racemisation ist also dabei nicht eingetreten.

| Lösungsmittel | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. Wasser | 0,25 | — 1,06 | — 424 | — 2364 |
| 2. „ | 0,25 | — 1,08 | — 432 | — 2408 |
| 3. „ | 0,25 | — 1,04 | — 416 | — 2319 |
| 4. Aceton | 1,0 | — 5,88 | — 588 | — 3278 |
| 5. „ | 1,0 | — 4,81 | — 481 | — 2682 |
| 6. „ | 0,5 | — 2,39 | — 478 | — 2670 |

Länge des Meßrohres: 1 dm.

Von Salz 4. wurde eine Bariumbestimmung gemacht. Die Werte, auf die Formel

$$Ba\ [\ As\ (C_6H_4O_2)_3\ ]_2 + 10\ H_2O$$

berechnet, sind:

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Ba: | 12,32% | 11,69% |

Eine Analyse des Salzes 2. ergab die Werte:

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| C : | 38,73% | 38,88% |
| Ba: | 12,32% | 11,72% |
| As: | 13,45% | 13,31% |

Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennung mit Chrom-Schwefelsäure, das Arsen als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt.

b) d-Bariumsalz.

Der Darstellung des l-Bariumsalzes der Tribrenzcatechin-Arsensäure ganz analog gelang auch die Herstellung des d-Bariumsalzes mit Hilfe des d-Cinchoninsalzes. 14 g dieser Verbindung mit dem spezifischen Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +352$ wurden mit 5 g pulverisierten Bariumhydroxyd innig verrührt, mit Methylalkohol versetzt und erhitzt. Der Alkohol wurde abgedampft, Wasser zugegeben, das Ganze aufgekocht und das abgeschiedene Cinchonin abgesaugt. Das braune Filtrat wurde unter Ueberleiten von Stickstoff fast zur Trockene eingedampft und mit Aceton ausgezogen. Da die acetonische Lösung noch stark cinchoninhaltig und nicht zum Kristallisieren zu bringen war, wurde das Cinchonin nochmals mit Wasser gefällt, das Filtrat mit Bariumhydroxyd alkalisch gehalten und wieder eingeengt. Beim Erkalten schied sich das Bariumtribrenzcatechinarsenat in kleinen Kristallen ab. Zur Reinigung wurde es in wenig Aceton gelöst, aus dem es nach dem Filtrieren in großen klaren Kristallen herauskam. Aus der Mutterlauge konnte eine zweite Fraktion gewonnen werden. Beide Fraktionen wurden wieder vereinigt und nochmals aus Aceton umkristallisiert. Die Drehungswerte sind:

| Fraktion | Lösungsm. | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | Wasser | 0,5 | + 2,10 | + 420 | + 2342 |
| II | Aceton | 0,5 | + 2,40 | + 480 | + 2676 |
| I + II | Aceton | 1,0 | + 4,42 | + 442 | + 2464 |

Länge des Meßrohres: 1 dm.

Mit Ausnahme des etwas hohen Wertes von Fraktion II, der durch den geringen Cinchoningehalt zu erklären ist,

stimmen die gefundenen Rechtsdrehungen mit den entsprechenden Werten des links drehenden Bariumsalzes sehr gut überein.

Es wurde nun versucht, die freie Tribrenzcatechin-Arsensäure selbst aus dem Bariumsalz durch Fällung des Bariums mit Schwefelsäure darzustellen. Wie zu erwarten war, gelang aber die Darstellung der von Barium vollkommen freien optisch-aktiven Säure auf diese Weise nicht, da die wenn auch nur kurze Zeit wirkenden Wasserstoffionen die Säure sofort vollständig racemisierten.

### *4. Spaltungsversuche racemischer Gemische mittels optisch-aktiven Bariumtribrenzcatechinarsenats.*

Im Folgenden sollte nun die Möglichkeit näher untersucht werden, die optisch-aktive Tribrenzcatechin-Arsensäure und zwar wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit gegen Wasserstoffionen in Form ihres beständigeren Bariumsalzes zur Spaltung racemischer Verbindungen in ihre beiden Komponenten anzuwenden. Allgemein werden zur Trennung beider Antipoden in racemischen, basischen Gemischen optisch-aktive Säuren, wie d-Weinsäure, Camphersulfosäure, α-Bromcamphersulfosäure und ähnliche benutzt, die aber wegen schwieriger Kristallisation der Salze oder aus anderen Gründen nicht immer zum Ziele führen. Ferner sind viele dieser Säuren in der Anwendung teuer und viel schwerer zugänglich als die auch in größerer Menge verhältnismäßig leicht darzustellende Tribrenzcatechin-Arsensäure.

#### a) Optisch-aktives Triäthylendiamin-kobaltisalz der Tribrenzcatechin-Arsensäure.

$$[Co(CH_2NH_2 \cdot CH_2NH_2)_3]\ [As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 3\ H_2O.$$

Als erste racemische Base wurde die Spaltung einer anorganischen Verbindung versucht, und zwar die des Triäthylendiaminkobaltichlorids der Formel

$$[Co(CH_2NH_2 \cdot CH_2NH_2)_3]\ Cl_3 + 3\ H_2O.$$

Diese Verbindung wurde schon von A. Werner[27]) mittels der d-Weinsäure in die beiden Komponenten zerlegt. Wie in der

[27]) B. 45, 121 (1912).

Einleitung erwähnt, folgerte Werner auf Grund seiner Koordinationslehre, daß Verbindungen, wie hier die Triätylendiaminkobaltsalze der Form [Co $en_3$] $x_3$, in Spiegelbild-Isomeren auftreten und daher spaltbar sein müssen. Diese Schlußfolgerung bewies Werner durch den Versuch. Eine Lösung von Triäthylendiaminkobaltichlorid in Wasser wurde mit der berechneten Menge weinsauren Silbers versetzt und der Niederschlag von Silberchlorid abgesaugt. Aus dem Filtrat kam das schwer lösliche d-Triäthylendiaminkobaltichlorid-d-tartrat $[(Co\ en_3)]\ Cl \cdot C_4H_4O_6 + 5\ H_2O$ in großen Kristallen heraus, während in der gallertartigen Mutterlauge die l-drehende Komponente verblieb. Diese wurde mit heißer konzentrierter Bromwasserstoffsäure ausgezogen, aus welcher dann die l-drehende Antipode auskristallisierte. In gleicher Weise wie das Chlorid wurde das entsprechende Bromid und aus diesem durch Umsatz mit Silbernitrat das salpetersaure Salz dargestellt. Die von Werner gefundenen Drehungswerte seien in nachstehender Tabelle mitgeteilt.

| | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|
| Chlorid | + 152 | + 552 |
| | — 154 | — 560 |
| Bromid | + 117 | + 602 |
| | — 115 | — 592 |
| Nitrat | + 132 | + 561 |
| | — 130 | — 552 |

Lösungsmittel: Wasser.

*Darstellung des Triäthylendiaminkobaltichlorids.*

Um nun die Fähigkeit der Spaltung der optisch-aktiven Tribrenzcatechin-Arsensäure zu untersuchen, wurde zunächst das racemische Triäthylendiaminkobaltichlorid nach der Vorschrift von Gmelin-Kraut[28]) dargestellt. 5 g Chloropentaminkobaltichlorid werden mit einem Gemisch von 40 ccm Wasser und 5—8 g Aethylendiaminmonohydrat längere Zeit erhitzt, bis die Flüssigkeit tief orange-gelb geworden ist und eine Probe derselben auf Zusatz von absolutem Alkohol einen rein ledergelben Niederschlag gibt, dessen Filtrat nur schwach

[28]) V, 1 (1909).

rot ist. Hierauf kühlt man ab, fällt mit 250 ccm absolutem Alkohol und kristallisiert den Niederschlag aus Wasser um. Man erhält große, glänzende, rotbraune Prismen; die Ausbeute betrug 3,8 g.

*Spaltung des Cobaltsalzes mittels l-Bariumsalz.*

Es wurde nun versucht, das oben dargestellte racemische Triäthylendiaminkobaltichlorid mit Hilfe des l-drehenden Bariumtribrenzcatechinarsenats zu spalten. Einige Gramm des racemischen Kobaltsalzes wurden in Wasser gelöst, schwach erhitzt und eine wässerige Lösung des l-Bariumsalzes zugesetzt. Es fiel ein flockiger, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Aceton, in dem er sehr leicht löslich ist, umkristallisiert wurde. In Alkohol, Aether, Essigäther und Methylalkohol ist das Salz unlöslich.

Analyse.

Der Stickstoff wurde, wie üblich, durch Verbrennung der Substanz bestimmt. Die Kobalt- und Arsenbestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt. Eine gewogene Menge Substanz wurde mit wenigen ccm konzentrierter Schwefelsäure im Kölbchen erhitzt, bis die Lösung klar geworden ist. Nach Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, die Lösung stark salzsauer gemacht und in der Druckflasche in der Kälte 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die fest verschlossene Druckflasche wurde im Wassertopf ca. ½ Stunde erhitzt und der Inhalt nach dem Erkalten filtriert. In dem stark eingedampften und ammoniakalisch gemachten Filtrat wurde das Kobalt elektrolytisch bestimmt. Das auf dem Filter verbliebene und vorher mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschene Arsensulfid wurde in eine Porzellanschale gespült, auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und etwas rauchende Salpetersäure zugesetzt, um das Arsen zu Arsenat zu oxydieren. In der ammoniakalisch gemachten Lösung wurde, wie üblich, das Arsen als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt.

Das auf dem Filter und in der Flasche restlich verbliebene Arsensulfid wurde in Ammoniak gelöst, in einer zweiten Porzellanschale eingedampft, mit Salpetersäure oxydiert und mit der obigen Hauptmenge vereinigt. Die erhaltenen Werte sind:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,7328 g Sbst. ergaben | 0,0286 g Co | = 3,90% Co |
| 0,8198 g „ „ | 0,0316 g „ | = 3,86% „ |
| 0,7984 g „ „ | 0,0324 g „ | = 4,06% „ |
| 0,3250 g „ „ | 0,1044 g $Mg_2As_2O_7$ | =15,51% As |
| 0,4290 g „ „ | 19,80 ccm $N_2$ | = 5,27% $N_2$ |

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Co: | 3,96% | 3,94% |
| As: | 15,10% | 15,51% |
| $N_2$: | 5,64% | 5,27% |

*Spaltung des Kobaltsalzes mittels l-Ammoniumsalz.*

Ebenso wie aus dem l-Bariumsalz ließ sich auch aus dem l-tribrenzcatechinarsensauren Ammonium das Kobalt-Arsen-Salz sehr gut darstellen. In einem Kölbchen wurde ca. 1 g l-Cinchoninsalz mit einigen ccm schwach verdünntem Ammoniak übergossen und unter Ueberleiten von Stickstoff ca. ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Zusatz von Ammoniak wurde die Lösung dauernd alkalisch gehalten. Die vom abgeschiedenen Cinchonin heiß filtrierte gelbbraun gefärbte Lösung wurde mit einer wässerigen Triäthylendiamin-kobaltichlorid-Lösung versetzt und der entstandene Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Das Drehungsvermögen des Kobalt-Arsen-Salzes beider Darstellungen wurde in acetonischer Lösung bestimmt. Die gefundenen Werte sind folgende.

| | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. Darst. a. d. Ba-Salz, roh | 0,8060 | — 5,72 | — 709,7 | — 3525 |
| 2. Dass., umkrist. a. Aceton | 0,8440 | — 5,75 | — 681,3 | — 3384 |
| 3. Darst. a. d. $NH_4$-Salz, roh | 0,2240 | — 1,35 | — 602,7 | — 2993 |

Länge des Meßrohres: 1 dm.

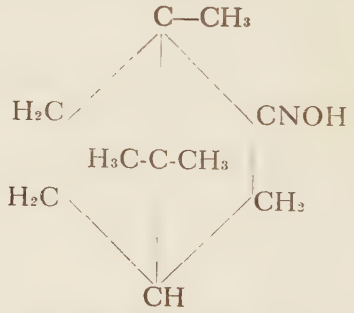
Die Werte von $[M]_D$ sind berechnet auf $^1/_3$ $[Co\ en_3][As(C_6H_4O_2)_3]_3 + 3\ H_2O$. Wird von der molekularen Drehung von $[M]_D = -2993$ der früher gefundene Durchschnittswert des Tribrenzcatechin-Arsensäure-Anions $[M]_D = -2476$ in Abzug gebracht, so ergibt sich demnach für das freie Kation des Kobalt-Arsen-Salzes eine molekulare Drehung von

$$[M]_D = -517,$$

ein Wert, der mit den oben erwähnten von Werner gefundenen recht gut übereinstimmt. Wenn auch die beiden anderen Werte weniger gut übereinstimmen, so ist doch die Spaltung selbst einwandfrei gelungen. Wie ersichtlich, ist auch hier mittels des l-drehenden Barium-bzw. Ammoniumsalzes die l-drehende Komponente des Triäthylendiaminkobaltichlorids abgespalten worden, ganz analog den Versuchen von Werner, welcher mit Hilfe der d-Weinsäure auch das d-Salz des Kobaltsalzes erhielt.

### b) Versuche zur Spaltung racemischen Kampheroxims.

Weiterhin wurden nun Versuche unternommen, racemische Gemische rein organischer Natur, und zwar das schon auf andere Weise gespaltene Kampheroxim von der Formel




mittels des l-Bariumsalzes der Tribrenzcatechin-Arsensäure in die optischen Antipoden zu zerlegen. Zu diesem Zweck wurde zunächst das Kampheroxim dargestellt[29]). Einer Lösung von 10 g Kampher in 150 g Alkohol wird eine konzentrierte, wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und darauf eine 15 g festes Natriumhydroxyd enthaltende, konzentrierte, wässerige Lösung zugesetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Zur völligen Lösung des Kamphers ist nötigenfalls noch Alkohol hinzuzufügen. Die Reaktion ist beendet, wenn nach ca. 1 Stunde eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keinen Kampher mehr abscheidet. Die gesamte alkoholische

[29]) Auwers, B. 22, 605 (1889).

Flüssigkeit wird jetzt mit viel Wasser verdünnt und, wenn nötig, von dem geringen flockigen Niederschlag abfiltriert. Nach Zufügen von Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion fällt das Kampheroxim als farblose Kristallmasse aus. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie. Zur Reinigung wird es aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Zur Spaltung des Kampheroxims in die optischen Antipoden wurde folgendermaßen verfahren. Eine Lösung von 0,42 g Kampheroxim (2/400 Mol) in Aceton wurde mit einer acetonischen Lösung von 1,39 g l-Bariumtribrenzcatechinarsenat (1/400 Mol) vereinigt und diesem Gemisch tropfenweise die theoretische Menge n/10 Schwefelsäure (25 ccm) unter dauerndem Rühren zugesetzt. Nach Abfiltrieren des Bariumsulfates und Eindunsten der öligen acetonischen Lösung kristallisierte das Salz in kleinen Tafeln aus. Eine Probe in acetonischer Lösung ergab aber bei der Prüfung im Polarisationsapparat, daß das Salz vollkommen inaktiv war. Der Versuch wurde deshalb dahin abgeändert, daß n/10 Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt und die Lösung sofort mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht wurde. Aber auch das hatte keinen Erfolg, die Drehung blieb wieder vollkommen aus. Durch die Wasserstoffionen tritt wie schon bei der versuchsweisen Darstellung der freien aktiven Tribrenzcatechin-Arsensäure selbst sofort Racemisation ein. Auf diese Weise gelang es daher nicht, das aktive Kampheroxim zu erhalten.

## II. Ueber Spaltungsversuche der Tribrenzcatechin-Antimonsäure.

$$[Sb(C_6H_4O_2)_3]\ H + 7\ H_2O.$$

In der Einleitung ist schon des Näheren über die Analogie der Tribrenzcatechin-Antimonsäure mit der Tribrenzcatechin-Arsensäure ausgeführt worden und über die Widersprüche, die sich in dem Verhalten der ersteren zeigen. Denn es erschien unbegreiflich, warum bei derselben Konstitution beider Säuren die auch in ihrem sonstigen Verhalten ganz gleiche Antimonsäure nicht spaltbar sein sollte. Um diese Fragen weiter zu klären, wurden daher im Folgenden den Spaltungsversuchen der Tribrenzcatechin-Arsensäure ganz analoge Untersuchungen angestellt.

Die Darstellung der Tribrenzcatechin-Antimonsäure selbst war nach den Angaben von Weinland und Scholder[30]), die die Säure zuerst darstellten, folgende. Eine gewogene Menge Antimonpentachlorid (12,5 g) wurde langsam in die mindestens zehnfache Menge kalten Wassers gegossen, die ausgefällte Antimonsäure sofort abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Der frisch gefällte, noch feuchte Niederschlag wurde mit der berechneten Menge Brenzcatechin (13,8 g) ohne Wasserzusatz tüchtig verrührt und auf dem Wasserbad solange erwärmt, bis eine klare gelbgrüne Lösung entstanden war. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierte beim Erkalten die Säure aus. Sie wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und in der Zentrifuge vom Waschwasser befreit. Die Kristalle, große, klare, blaßgrüne Tafeln, verwittern leicht.

Eine Analyse ergab folgende Werte:

1,2530 g Sbst. ergaben 0,3724 g $Sb_2S_3$ = 21,31% Sb
0,9728 g „ „ 0,2836 g $Sb_2S_3$ = 20,90% Sb
0,3816 g „ „ 0,5272 g $CO_2$ = 37,68% C

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Sb: | 21,20% | 21,10% |
| C : | 37,71% | 37,68% |

### 1. Cinchoninsalz der Tribrenzcatechin-Antimonsäure.

$$C_{19}H_{22}ON_2 \cdot H\,[Sb(C_6H_4O_2)_3] + H_2O.$$

Ganz analog den Spaltungsversuchen der Tribrenzcatechin-Arsensäure wurde nun versucht, auch die entsprechende Antimonsäure mit Hilfe der Alkaloide in die beiden Komponenten zu zerlegen, was möglich sein mußte, falls die Tribrenzcatechin-Antimonsäure die gleiche Konstitution besitzt wie die Arsensäure. Zu diesem Zweck wurden in absolutem Alkohol (ca. 150 ccm) 3,7 g Cinchonin in der Wärme gelöst und 7,2 g Tribrenzcatechin-Antimonsäure zugesetzt. Aus der erkalteten Lösung kristallisierte das Salz in kleinen, nadelförmigen Kristallen aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden (Fraktion I, 6,7 g). Nach teilweisem Abdestillieren des Alkohols brachte eine II. Fraktion 1,1 g. Eine III. Kristal-

[30]) Z. anorg. Chem. 127, 353 (1923).

lisation ergab 1,3 g, eine IV. 0,3 g. Bei weiterem Eindampfen der Endlauge auf dem Wasserbade bildete sich eine sirupöse Flüssigkeit, aus der nach Zusatz von Essigäther, in dem das Cinchoninsalz unlöslich ist, kleine prismatische Kristalle herauskamen (Fraktion V, 0,24 g). Die Gesamtausbeute betrug 9,64 g, d. h. ca. 100% der theoretischen. In Aceton ist das Salz sehr leicht löslich.

Zur Kontrolle wurde eine Antimon- und eine Kohlenstoffbestimmung der Fraktion II ausgeführt.

0,3270 g Sbst. ergaben 0,0738 g $Sb_2S_3$ = 16,18% Sb
0,2037 g „ „ 0,4352 g $CO_2$ = 58,27% C

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Sb: | 16,07% | 16,18% |
| C : | 58,5 % | 58,27% |

Zur weiteren Klärung der Konstitution sollte eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durch Siedepunktserhöhung ausgeführt werden, und zwar zunächst die des tribrenzcatechinarsensauren Cinchonins, dessen Konstitution als sichergestellt anzusehen ist. Als Lösungsmittel wurde bei Versuch 1. und 2. reines Aceton vom Siedepunkt 55,8° benutzt, bei 3. über Calciumchlorid getrocknetes Aceton. Die unten angegebenen Werte der Siedepunktserhöhung sind das Mittel von je 10 Ablesungen. Das Molekulargewicht errechnet sich aus der Gleichung

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 100.}{G \cdot \tau},$$

in der K die Siedepunktskonstante des Lösungsmittels, g das Gewicht der gelösten Substanz, G das Gewicht des Lösungsmittels in Gramm und $\tau$ die abgelesene Siedepunktserhöhung ist. Die Substanz wurde jedesmal in 20 ccm Aceton gelöst. Die Messungen ergaben:

| | Substanz | Sp.-Erhöhung | Mol.-Gew. | Mol.-Gew. ber. |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,5350 | 0,102° | 559,4 | 757,7 |
| 2. | 0,9444 | — | — | |
| 3. | 0,4716 | 0,08° | 628,7 | |

Wie ersichtlich, sind die gefundenen Molekulargewichte viel zu niedrig, bei 2. blieb sogar die Siedepunktserhöhung

vollkommen aus. Diese Methode war also hier nicht brauchbar, von einer Bestimmung des Molekulargewichts des tribrenzcatechinantimonsauren Cinchonins wurde daher ganz abgesehen.

Das Drehungsvermögen der verschiedenen Fraktionen des Cinchoninsalzes wurde nun in acetonischer Lösung gemessen; es ergab sich:

| Fraktion | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 2,4664 | + 1,55 | + 62,82 | + 476,6 |
| III | 1,2144 | + 0,75 | + 61,76 | + 468,7 |
| V | 0,9592 | + 0,61 | + 63,60 | + 482,7 |
| Salz einer 2. Darst. | 0,9590 | + 0,63 | + 65,69 | + 498,3 |

Länge des Meßrohres: 1 dm.

Zieht man von dem sich ergebenden Mittelwert $[M]_D = + 482$ das Drehvermögen des Cinchonins $[M]_D = + 807$ ab, so erhält man für das Anion eine molekulare Drehung von

$$[M]_{D\ Anion} = -325,$$

ein Wert, der ganz bedeutungslos ist, wenn man ihn mit dem entsprechenden des Cinchoninsalzes der Tribrenzcatechin-Arsensäure vergleicht, der zu — 2476 gefunden wurde. Von einer Spaltung kann hier also nicht gesprochen werden. Daraufhin wurden nun die Spaltungsversuche mit dem Cinchonidin und Chinin in ganz entsprechender Weise wie beim Cinchoninsalz wiederholt.

### 2. *Cinchonidinsalz der Tribrenzcatechin-Antimonsäure.*

$$C_{19}H_{22}ON_2 \cdot [Sb(C_6H_4O_2)_3]H + H_2O.$$

Zur Darstellung des Salzes wurden einer heißen Lösung von 3 g Cinchonidin in 150 ccm absolutem Alkohol 6 g Tribrenzcatechin-Antimonsäure zugesetzt. Da beim Erkalten der Lösung nichts auskristallisierte, wurden 100 ccm Alkohol abdestilliert und die goldgelb gewordene Lösung auf Eis gestellt. Als sich auch dann nichts abschied, wurde die Lösung mit Aether versetzt. Es fiel ein flockiger, unter dem Mikroskop kristalliner Niederschlag aus, der auf der Nutsche abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet wurde.

Eine Analyse ergab folgende Werte:
0,2820 g Sbst. ergaben 0,0626 g $Sb_2S_2$ = 15,91% Sb

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Sb: | 16,07% | 15,91% |

Das Drehungsvermögen dieses Salzes ist in weiter unten stehender Tabelle angegeben.

*3. Chininsalz der Tribrenzcatechin-Antimonsäure.*

$$C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot [Sb(C_6H_4O_2)_3]H + H_2O.$$

In ca. 100 ccm absolutem Alkohol wurden 2 g Chinin in der Wärme gelöst und dieser Lösung 3,54 g Tribrenzcatechin-Antimonsäure zugesetzt. Da beim Erkalten und weiterem Abdampfen des Alkohols nichts auskristallisierte, sondern die Flüssigkeit immer dickflüssiger und zäher wurde, wurde das Salz auf folgende Weise dargestellt.

Eine wässerige Lösung von Tribrenzcatechin-Antimonsäure wurde mit Ammoniak genau neutralisiert und dieser Ammonsalz-Lösung eine wässerige Chininhydrochlorid-Lösung zugesetzt, wobei das tribrenzcatechinantimonsaure Chinin in großen Mengen ausfiel. Das unter dem Mikroskop kristalline Salz ist in Aceton außerordentlich leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1788 g Sbst. ergaben 0,0382 g $Sb_2S_3$ = 15,32% Sb

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Sb: | 15,44% | 15,32% |

In folgender Tabelle seien die Drehungen der drei Alkaloidsalze der Tribrenzcatechin-Antimonsäure zusammengestellt. Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen Aceton verwandt.

| Salz des | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Cinchonins | — | — | — | + 482 | — 325 |
| Cinchonidins | 1,0256 | — 0,17 | —16,58 | — 126 | + 198 |
| Chinins | 0,966 | — 0,71 | —71,3 | — 562 | — 54 |

Die molekulare Drehung des Chinchonins betrug, wie schon oben angegeben, + 807, die des Cinchonidins — 323,4, die des Chinins — 508.

Aus allen diesen Messungen ergibt sich ohne weiteres, daß es in keinem Falle gelungen ist, die Tribrenzcatechin-

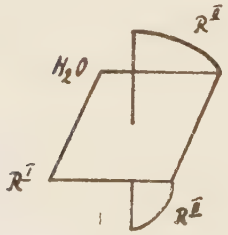
Antimonsäure in die optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen. Die gefundenen Drehungen sind viel zu gering, als daß eine Spaltung angenommen werden könnte, sie liegen innerhalb der Versuchsfehler.

Das Mißlingen dieser Spaltungsversuche könnte nun daran liegen, daß beide Antipoden sehr schwer löslich sind und gleichzeitig ausfallen, was aber weniger anzunehmen ist. Ferner kann es auch an der leichten Hydrolysierbarkeit der Tribrenzcatechin-Antimonsäure liegen, die z. B. daraus hervorgeht, daß bei einer Darstellung eine Säure erhalten wurde, die statt des für die Tribrenzcatechin-Antimonsäure berechneten Antimongehaltes von 21,2% einen Gehalt von 38,1% aufwies; es waren kleine, violette, nadelförmige Kristalle. Derartige x-Brenzcatechin-Antimonsäuren sind natürlich nicht spiegelbildisomer und daher auch nicht spaltbar.

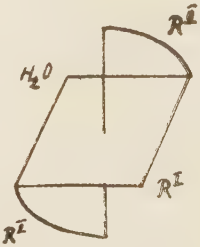
Weiterhin wäre eine Nichtspaltbarkeit in folgender Möglichkeit zu suchen, die auch sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist nach Reihlens Ansicht die Strukturformel für die Tribrenzcatechin-Antimonsäure folgendermaßen zu schreiben:

$$\left[\begin{matrix} C_6H_4O_2 : & & \cdot\, C_6H_4O_2 \\ & Sb & \\ C_6H_4O_2 : & & \cdot\, H_2O \end{matrix}\right] H + 6\ H_2O.$$

Nach dieser Annahme sind 4 Koordinationsstellen durch zwei zweizählige Brenzcatechinreste, die 5. Stelle durch ein einzähliges Brenzcatechin-Radikal und die 6. durch ein komplex gebundenes Wassermolekül, das auch in der Tat sehr fest gebunden ist, besetzt. Nach dem Oktaeder-Schema wäre eine Spiegelbild-Isomerie vorhanden, wenn sich die einzähligen Moleküle des Brenzcatechins und Wassers in cis-Stellung befinden.




cis-Form




trans-Form

Sind aber die beiden einzähligen Moleküle in trans-Stellung, so ist eine Spiegelbild-Isomerie nicht denkbar. Nimmt man diesen Fall bei der Tribrenzcatechin-Antimonsäure an, so wäre damit eine dritte Möglichkeit für die Nichtspaltbarkeit dieser Säure gegeben.

### III. Ueber optisch-aktive Tribrenzcatechin-Titansäure.

$$[\,Ti\,(C_6H_4O_2)_3\,]\,H_2 + H_2O.$$

Ebenso wie Antimon und Arsen, Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems, beständige Brenzcatechin-Verbindungen bilden , so verhält sich auch das diesen nahestehende Element der 4. Gruppe, das Titan, dessen Aktivität in diesen Verbindungen im Folgenden näher untersucht werden soll. Das vierwertige Titan bildet ganz analog dem Verhalten des Antimons und Arsens sehr leicht innerkomplexe Verbindungen, unter denen neben den Doppeloxalaten der Konstitution

$$\left[\begin{matrix} Ti & (OH)_2 \\ & (C_2O_4)_2 \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot}$$

wieder die Brenzcatechinato-Titanate am beständigsten sind. Rosenheim und Schendel[31]) stellten eine große Anzahl dieser Tribrenzcatechin-Titanate dar, wie z. B. das Kalium-, Barium-, Magnesium-, Cadmium-, Nickel- und Cobalt-Salz. Auch Verbindungen mit organischen Basen, wie das Pyridin-, Anilin- und Toluidin-Salz seien erwähnt.

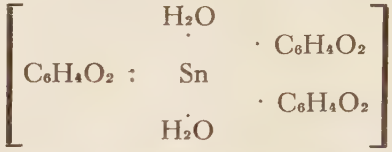
Nimmt man nun in allen diesen Verbindungen des vierwertigen Titans für das Brenzcatechin-Radikal Zweizähligkeit an, so wäre die Formel für das komplexe Anion

$$[\,Ti\,(C_6H_4O_2)_3\,]^{\cdot\cdot}$$

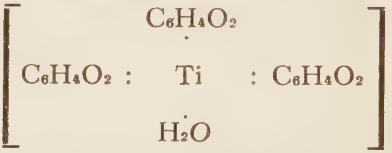
zu schreiben, analog der entsprechenden Tribrenzcatechin-Arsensäure. Das vierwertige Titan tritt auch hier wie in allen seinen innerkomplexen Verbindungen koordinativ sechswertig auf. In dieser Formel ist aber nicht berücksichtigt, daß ein Molekül Wasser sehr fest gebunden ist und ferner das Anilin- und Toluidin-Salz dreibasisch auftritt. Um nun das Konstitutionswasser-Molekül unterzubringen, hat H. Reihlen den

[31]) Dissertation Berlin 1927.

ähnlich konstituierten Tribrenzcatechin-Stannaten z. B., in denen zwei Wassermoleküle sehr fest gebunden sind, die Strukturformel



gegeben, in der zwei Brenzcatechin-Reste einzählig und einer zweizählig auftreten. Folgt man auch bei der Tribrenzcatechin-Titansäure Reihlens Ansicht, so wäre die Konstitutionsformel des Anions folgendermaßen zu schreiben:



Es wären dann zwei Brenzcatechin-Radikale zweizählig und eins einzählig anzunehmen. Durch diese Formel ließe sich auch die Dreibasizität des Anilin- und Toluidinsalzes durch die Annahme erklären, daß ein Wassermolekül durch ein Mol der organischen Base ersetzt würde.

War nun Reihlens Annahme richtig bezw. die Anschauung von Rosenheim, die im Anion drei zweizählige Brenzcatechin-Radikale und das Wassermolekül als Kristallwasser annimmt analog der Tribrenzcatechin-Arsensäure, so müßte auch aus denselben Gründen wie bei dieser die Tribrenzcatechin-Titansäure in optisch-aktive Komponenten spaltbar sein. Wie im Folgenden gezeigt werden wird, gelangen diese Spaltungsversuche vollkommen. Die Spaltung wurde mittels Cinchonin und Chinin durchgeführt. Zur Darstellung dieser Alkaloidsalze wurde vom Ammoniumsalz ausgegangen.

*1. Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-Titansäure.*

$$(NH_4)_2\,[\,Ti\,(C_6H_4O_2)_3\,]\,+\,H_2O.$$

Das erstmalig von Rosenheim und Sorge[32]) beschriebene Salz wurde nach den Angaben von G. Schendel[33]) folgender-

[32]) B. 53, 932 (1920).
[33]) Dissertation Berlin 1927.

maßen dargestellt. 10 g frisch gefällte Titansäure werden mit einer Lösung von 10 g Brenzcatechin in 150 ccm Wasser am Rückflußkühler unter Ueberleiten von Stickstoff, zur Verhinderung der Oxydation des Brenzcatechins, erhitzt. Nach Zusatz von Ammoniak im Ueberschuß geht ein großer Teil der Titansäure in Lösung, wobei eine tief rote Farbe auftritt. Es wurde ½ Stunde gekocht, von ungelöst gebliebener Titansäure filtriert und die Lösung eingeengt. Beim Erkalten kam das Salz in schönen, dunkel-rotbraunen, in durchfallendem Licht hellgelben Kristallen heraus.

Zur Kontrolle wurde das Titan bestimmt, das durch vorsichtiges Verglühen der Substanz als Titandioxyd erhalten wurde.

0,2092 g Sbst. ergaben 0,0392 g $TiO_2$ = 11,25% Ti

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Ti: | 11,29% | 11,25% |

*2. Cinchoninsalz der Tribrenzcatechin-Titansäure.*

$(C_{19}H_{22}ON_2)_2\ [Ti(C_6H_4O_2)_3] + H_2O$.

Das Cinchoninsalz erhielt man durch Versetzen einer wässerigen Ammoniumsalz-Lösung mit in Wasser gelöstem Cinchoninhydrochlorid in der Wärme. Das in gelbroten Flokken ausgefallene Salz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es ist in manchen organischen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol und Aceton, äußerst leicht löslich und ließ sich vor allem aus reinem Aceton leicht umkristallisieren, wobei es in gelbroten langen, verfilzten Nadeln ganz rein erhalten wurde.

Eine Titan- und Stickstoffbestimmung ergaben die Werte:

0,1978 g Sbst. ergaben 0,0160 g $TiO_2$ = 4,86% Ti
0,1546 g „ „ 0,0124 g $TiO_2$ = 4,82% Ti
0,1022 g „ „ 5,80 ccm $N_2$ = 6,44% $N_2$

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Ti: | 4,92% | 4,86; 4,82% |
| $N_2$: | 6,54% | 6,44% |

Drehungsvermögen.

Die Bestimmung der Drehung dieser Verbindung machte infolge der intensiv gelbroten Färbung der Lösung, die bei län-

gerem Stehen ebenso wie bei vielen anderen Brenzcatechin-Verbindungen schnell nachdunkelt, größere Schwierigkeiten als die der weniger gefärbten Tribrenzcatechin-Arsenate. Immerhin ließ sie sich trotzdem ausführen, und wenn auch die Messungsresultate wegen der weniger scharfen Ablesung mehr differieren als bei den Arsenaten, so ließ sich doch die Drehung infolge ihrer Stärke durchaus einwandfrei nachweisen. Es wurde hier eine größere Anzahl von Versuchsreihen ausgeführt und zwar wurde die Drehung hauptsächlich in Aceton bestimmt, da sich dieses Lösungsmittel, wie man sehen wird, am indifferentesten verhielt.

| | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| roh | 0,2820 | + 1,28 | + 454 | + 4439 | + 2831 |
| umkrist.a.Aceton | 0,1000 | + 0,55 | + 550 | + 5379 | + 3771 |
| „ | 0,1640 | + 0,78 | + 476 | + 4651 | + 3043 |
| „ | 0,0600 | + 0,33 | + 550 | + 5379 | + 3771 |
| „ | 0,1750 | + 0,82 | + 469 | + 4583 | + 2975 |

Länge des Meßrohres: 1 dm; Cinchonin: $[M]_D = + 807$.

Mittelwert des Anions: + 3278.

Die bei dem einen Präparat erhaltenen Werte sind in obiger Tabelle zusammengestellt. Von der errechneten molekularen Drehung des Salzes, das im Salz-Molekül zwei Moleküle Cinchonin enthält, wurden zur Feststellung der molekularen Drehung des Anions die Drehung von zwei Molekülen Cinchonin abgezogen. Die erste Messung in der Tabelle bezieht sich auf das direkt durch Umsetzung erhaltene Salz, die übrigen auf Präparate, die aus Aceton umkristallisiert waren. Trotzdem die für die molekulare Drehung erhaltenen Werte stark schwanken, liegen dieselben angesichts der Schwierigkeit der Messung doch innerhalb der Versuchsfehler.

Die ebenso ausgeführten Bestimmungen an einem zweiten Präparat, ebenfalls in acetonischer Lösung, ergaben folgende Werte:

| | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| roh | 0,2424 | + 2,38 | + 491 | + 4801 | + 3193 |
| umkristallisiert | 0,2992 | + 3,10 | + 518 | + 5066 | + 3458 |

Länge des Meßrohres: 2 dm.

Mittelwert des Anions: + 3325.

Diese Messungen stimmen in durchaus befriedigender Weise mit den ersteren überein. Dagegen trat bei Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel offenbar sehr schnell Racemisierung ein. Von zahlreichen Bestimmungen, die in dieser Lösung ausgeführt wurden, sei nur die folgende angeführt.

| | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| roh | 0,2712 | + 1,40 | + 258 | + 2524 | + 916 |

Länge des Meßrohres: 2 dm.

*3. Chininsalz der Tribrenzcatechin-Titansäure.*

$(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2\,[Ti(C_6H_4O_2)_3] + H_2O.$

Um ebenso wie in früheren Fällen das l-Isomere zu erhalten, wurde das Chininsalz der Tribrenzcatechin-Titansäure in ganz entsprechender Weise durch doppelte Umsetzung mit Chininhydrochlorid dargestellt. Aus Aceton, in dem es noch leichter löslich ist als das Cinchoninsalz, kristallisiert es in gelb durchscheinenden, nadelförmigen Kristallen.

Zur Kontrolle wurde eine Titanbestimmung ausgeführt.

0,1408 g Sbst. ergaben 0,0110 g $TiO_2$ = 4,69% Ti

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Ti: | 4,77% | 4,69% |

Drehungsvermögen.

Wie die in unten stehender Tabelle zusammengestellten Messungen zeigen, ist das Chinin zur Spaltung der Tribrenzcatechin-Titansäure nicht so geeignet wie das Cinchonin. Die erhaltenen Werte sind wesentlich geringer und schwanken mitunter derartig, daß eine wirkliche Spaltung in optische Isomere nicht behauptet werden kann. Es wurden auch hier mehrere Versuchsreihen in acetonischer Lösung ausgeführt.

| | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. roh | 0,0860 | — 0,18 | — 210 | — 2178 | — 1160 |
| 2. „ | 0,1750 | — 0,34 | — 194 | — 2018 | — 1000 |
| 3. umkristallis. | 0,1070 | — 0,21 | — 196 | — 2038 | — 1020 |
| 4. „ | 0,0890 | — 0,20 | — 225 | — 2332 | — 1314 |
| 5. „ | 0,2888 | — 0,71 | — 123 | — 1276 | — 258 |

Länge des Meßrohres: 1. bis 4.: 1 dm; 5.: 2 dm.

Chinin: $[M]_D$ = — 508.

1. bis 3. sind die Werte eines Präparates derselben Darstellung, 4. und 5. diejenigen einer zweiten und dritten Darstellung des Salzes. Wie ersichtlich, scheint die Geschwindigkeit der Racemisierung von der Art der Darstellung, wie von der Erhitzungsdauer während der Fällung und anderen Umständen abzuhängen.

### 4. *Optisch-aktives Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-Titansäure.*

Angesichts dieser Ergebnisse war es nun sehr wünschenswert, das optische Drehungsvermögen einer Lösung eines Tribrenzcatechintitanats nachzuweisen, in der das Kation selbst nicht optisch-aktiv war. Die Darstellung anderer Salze aus dem opisch-aktiven Cinchonin-tribrenzcatechintitanat durch doppelte Umsetzung scheiterte natürlich an der Schwerlöslichkeit des Cinchoninsalzes. Die Entfernung des Cinchonins durch starke Basen war deswegen zwecklos, weil durch solche das Tribrenzcatechintitanat-Anion hydrolytisch gespalten wird. Trotzdem ließ sich dieser Nachweis dadurch ermöglichen, daß eine gewogene Menge des Cinchoninsalzes mit wässerigem Ammoniak aufgekocht, das abgeschiedene Cinchonin durch Filtration entfernt und im Filtrat, das auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wurde, das Drehungsvermögen gemessen wurde. Die Messung muß schnell ausgeführt werden, da in der ammoniakalischen Lösung die Oxydation und Dunkelfärbung noch schneller vor sich geht als in neutraler Lösung.

Zur Ausführung des Versuches wurden 0,0240 g des aus Aceton umkristallisierten Cinchoninsalzes der molekularen Drehung $[M]_{D\ Anion} = +3458$ im Reagenzglas mit verdünntem Ammoniak versetzt, erhitzt, das abgeschiedene Cinchonin abfiltriert und das Filtrat im Meßkolben mit Wasser auf 25 ccm aufgefüllt.

0,0240 g Cinchoninsalz entsprechen 0,01045 g Ammoniumsalz, woraus sich die Konzentration der zu messenden Lösung zu 0,0418 ergibt.

| c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|---|
| 0,0418 | +0,33 | +789,5 | +3363 |

Länge des Meßrohres: 1 dm.

Es ergibt sich somit eine recht befriedigende Uebereinstimmung der molekularen Drehung mit den obigen mittels des Cinchoninsalzes gefundenen Resultaten.

Das optisch-aktive Ammoniumsalz selbst in fester Form darzustellen durch Erhitzen der Lösung im Stickstoffstrom unter dauerndem Zusatz von wässerigem Ammoniak gelang auf diese Weise nicht, da es äußerst leicht löslich ist und beim stärkeren Eindampfen racemisierte.

## IV. Ueber Spaltungsversuche der Tribrenzcatechin-Siliciumsäure.

Das ebenfalls in der 4. Gruppe des periodischen Systems stehende Silicium bildet wie das Titan leicht beständige komplexe Brenzcatechin-Verbindungen, von denen das Ammoniumsalz zuerst von Rosenheim und Sorge[34]) dargestellt wurde. Während Schendel in der oben angeführten Arbeit diesem Salze die Formel $(NH_4)_2\,[Si(C_6H_4O_2)_3] + 5\,H_2O$ gab, fand B. Raibmann bei eingehenderer Untersuchung ein 9-Hydrat des Salzes bei sonst gleicher Zusammensetzung. Man könnte nun auch hier den Tribrenzcatechin-Silicaten eine Konstitution zuschreiben, die derjenigen der Tribrenzcatechinarsenate und -titanate ganz analog, d. h. also auch in Spiegelbild-Isomere zerlegbar wäre. Wie die folgenden Versuche zeigten, war aber hier eine Spaltung in optisch-aktive Komponenten nicht möglich, in acetonischer Lösung trat sogar eine Zersetzung der Alkaloidsalze ein. Zur Darstellung der letzteren wurde wieder vom Ammoniumsalz der Säure ausgegangen.

### *1. Ammoniumsalz der Tribrenzcatechin-Siliciumsäure.*

$$(NH_4)_2\,[Si(C_6H_4O_2)_3] + 9\,H_2O.$$

Die Darstellungsweise dieses Salzes war folgende. Zu einer wässerigen ammoniakalischen Lösung von Brenzcatechin wurde frisch gefällte Kieselsäure im Ueberschuß gegeben, unter Einleiten von Wasserdampf eine Stunde lang gekocht und von Zeit zu Zeit Ammoniak zugesetzt. Ein Teil der Kieselsäure ging in Lösung. Nach dem Absaugen und Einengen des Filtrats, das dauernd ammoniakalisch gehalten wurde, auf dem

[34]) B. 53, 932 (1920).

Wasserbad, schieden sich aus der Lösung graublaue, unter dem Mikroskop tafelförmige Kristalle aus, die in Wasser sehr leicht löslich waren.

*2. Cinchoninsalz der Tribrenzcatechin-Siliciumsäure.*

$(C_{19}H_{22}ON_2)_2\,[Si(C_6H_4O_2)_3] + H_2O.$

Zur Darstellung des Cinchoninsalzes wurde das Ammoniumsalz in kaltem Wasser gelöst und einer wässerigen Lösung von Cinchoninhydrochlorid zugesetzt. Das in weißen Flocken ausgefallene Salz ist mikrokristallinisch, in Aceton schwer löslich, leichter in Alkohol. Eine Kieselsäurebestimmung, die durch Verglühen des Salzes ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

0,1876 g Sbst. ergaben 0,0114 g $SiO_2$ = 2,85% Si

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Si: | 2,95% | 2,85% |

Zur Messung der Drehung wurde das Cinchoninsalz in 96%igem Alkohol gelöst.

| c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,5310 | + 0,80 | + 151 | + 1444 | — 164 |
| 0,5900 | + 0,86 | + 146 | + 1396 | — 212 |

Länge des Meßrohres: 1 dm; Cinchonin: $[M]_D$ = + 804.

*3. Chininsalz der Tribrenzcatechin-Siliciumsäure.*

$(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2\,[Si(C_6H_4O_2)_3] + H_2O.$

Das dem Cinchoninsalz analog dargestellte Chininsalz ist in Aceton und Alkohol leicht löslich. In acetonischer Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit grauweiße Flocken von Kieselsäure ab. Wie auch aus den Drehungswerten ersichtlich, tritt hier Zersetzung des Salzes ein.

Bei einer Kieselsäurebestimmung wurde erhalten:

0,1930 g Sbst. ergaben 0,0110 g $SiO_2$ = 2,67% Si

| | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| Si: | 2,78% | 2,67% |

Drehungsvermögen.

| Lösungsm. | c | $\alpha^0$ | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ | $[M]_{D\ Anion}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Aceton | 0,545 | — 0,32 | — 58,7 | — 598 | + 420 |
| „ | 0,603 | — 0,35 | — 58,0 | — 591 | + 427 |
| Alkohol 96 % | 0,429 | — 0,52 | — 121 | — 1234 | — 216 |

Länge des Meßrohres: 1 dm; Chinin: $[M]_D = -509$.

Nach diesen Resultaten kann daher von einer Spaltung der Tribrenzcatechin-Siliciumsäure nicht gesprochen werden. Wie bei der Tribrenzcatechin-Antimonsäure ist somit auch hier mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine andere Konstitution als die der Tribrenzcatechinarsen- bzw. -titansäure zu schließen.

## Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

Mit den vorstehenden Versuchen sollte die Möglichkeit der Spaltung innerkomplexer Metall-brenzcatechinsäuren der allgemeinen Zusammensetzung und Struktur

$$\left[\begin{matrix} & C_6H_4O_2 \\ Me^x & C_6H_4O_2 \\ & C_6H_4O_2 \end{matrix}\right]^{6-x}$$

nach Werner, oder

$$\left[\begin{matrix} & H_2O \\ Me^x & (C_6H_4O_2)_2 \\ & C_6H_5O_2 \end{matrix}\right]^{6-x}$$

nach Reihlen in optische Isomere untersucht werden. Eine Spaltung dieser Art waren A. Rosenheim und W. Plato bei der von Weinland entdeckten Tribrenzcatechin-Arsensäure $[As(C_6H_4O_2)_3]H + 5\ H_2O$ geglückt.

I.

Es wurde die Spaltung der Tribrenzcatechin-Arsensäure in optische Isomere genau untersucht. Rosenheim und Plato hatten gefunden, daß bei der Spaltung dieses Anions mit Hilfe von Alkaloiden stets gegen 100% des einen Isomeren gefunden wurde, dessen Drehungsrichtung der des angewandten Alkaloids entgegengesetzt war. Diese anormale Aus-

beute bei der Spaltung wurde auf immer wieder eintretende Racemisierung des in der Lösung verbliebenen optischen Antipoden und erneute Spaltung durch das angewandte Alkaloid zurückgeführt. Es zeigte sich nun, daß durch geeignete Behandlung der Laugen sofort nach der Abscheidung des einen Isomeren die andere Antipode gewonnen werden konnte. Es bestätigt sich allerdings dabei, daß in diesen Laugen offenbar nach intermediärer Racemisation im festen Zustand das ursprüngliche Isomere zu erhalten war. Wenn auch die Annahme von Rosenheim und Plato stimmt, sind bei geeigneter Arbeitsweise durch Spaltung mittels Alkaloide b e i d e Isomere zu erhalten.

II.

Es wurden die Eigenschaften der optisch-isomeren Tribrenzcatechinarsenate dann eingehend studiert und im wesentlichen die Angaben von Rosenheim und Plato bestätigt.

III.

Es wurden Versuche ausgeführt, die leicht zugängliche optisch-aktive Tribrenzcatechin-Arsensäure zur Spaltung racemischer Basen zu verwenden. Es gelang, das racemische Triäthylendiamin-kobalt-(III)-Kation mit Hilfe des links drehenden Bariumtribrenzcatechinarsenats in optische Isomere zu spalten, wogegen Versuche, racemisches Kampheroxim zu spalten, an experimentellen Schwierigkeiten scheiterten.

IV.

Alle Versuche, in ganz entsprechender Weise wie die Tribrenzcatechin-Arsensäure die analog zusammengesetzte Tribrenzcatechin-Antimonsäure zu spalten, führten zu einem negativen Ergebnis. Es wird daraus gefolgert, daß trotz molekularer analoger Zusammensetzung der beiden Säuren die Tribrenzcatechin-Antimonsäure eine andere Struktur haben muß als die entsprechende Arsensäure.

V.

Diese Erfahrung wurde übertragen auf die Tribrenzcatechintitanate. Es gelang hier, nachzuweisen, daß mit Hilfe des Cinchoninsalzes das Tribrenzcatechintitanat-Anion in

optische Antipoden zu spalten ist. Das molekulare Drehungsvermögen des Tribrenzcatechintitanat-Anions ist außerordentlich beträchtlich und beträgt ca. 3300.

VI.

Ganz analog der oben erwähnten Tribrenzcatechin-Antimonsäure zeigte es sich, daß das dem Tribrenzcatechintitanat - Anion entsprechende Tribrenzcatechinsilicat - Anion sich nicht in optische Isomere spalten läßt. Auch hier erklärt sich dieses Verhalten nur durch eine Verschiedenheit der Struktur.

Vorliegende Arbeit wurde im Wissenschaftlich-chemischen Laboratorium, Berlin N., Chausseestr. 8, von Mai 1927 bis August 1928 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Arthur Rosenheim, danke ich recht herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die freundliche, stets gewährte Unterstützung.

## Lebenslauf.

Ich, Gerhard Max Heinrich Ebert, Sohn des Konrektors Max Ebert und seiner Ehefrau Gertrud, wurde am 9. Juli 1902 in Berlin geboren. Ich besuchte bis 1912 die 297. Gemeindeschule und dann das Luisenstädtische Gymnasium zu Berlin, das ich im März 1923 nach Ablegung der Reifeprüfung verließ. Während meiner Studienzeit, die ich in Berlin verbrachte, beschäftigte ich mich mit Chemie, Physik, Technologie und Philosophie. Im Januar 1926 bestand ich das erste, im Juni 1928 das zweite Verbandsexamen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren: Bodenstein, Freundlich, Großmann, Köhler, Krause, Marckwald, P. Pringsheim, Rosenheim, Schlenk, F. J. Schmidt, Spiegel, Spranger, Tiede, Wehnelt, Westphal.